

В.І. ВОРОБЕЛЬ, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ 08X18H10T В РЕАКТОРНІЙ ВОДІ ДРУГОГО КОНТУРУ З ГІДРАЗИННО-АМІАЧНИМ РЕЖИМОМ

В статті представлені результати дослідження поведінки нержавіючої сталі 08X18H10T у середовищі другого контуру АЕС з гідразинно-аміачним режимом. Встановлено схильність сталі до пітингоутворення. Показано вплив температури та концентрації гідразину на опірність пітингоутворенню.

В статье представлены результаты исследования поведения нержавеющей стали 08X18H10T в среде второго контура АЭС с гидразинно-аммиачным режимом. Установлено склонность стали к питтингообразованию. Показано влияние температуры и концентрации гидразина на сопротивляемость питтингообразованию.

In the articles was presented results stainless steel 08Cr18Ni10Ti behaviour investigation in the environment of the second to the contour of nuclear plant with the hidrazine-ammonia adjusting. It was established disposition to pitting of steel. It shown influence of temperature and concentrations of gidrazone on the resistance to pitting.

Постановка завдання. Одним з основних показників роботи енергоустановок є коефіцієнт використання встановленої потужності (КВВП). Середнє значення КВВП на українських АЕС подані в таблиці. Натомість значення КВВП електростанцій економічно розвинених країн досягає 92,9 %, тому очевидна пріоритетна задача вітчизняної ядерної енергетики: підвищення надійності діючих енергоблоків. Величина КВВП залежить від часу незапланованих зупинок енергоблоків.

Таблиця

Середнє значення КВВП на українських атомних електростанціях

| | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| рік | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 |
| КВВП | 62,9 | 62,0 | 66,7 | 67,8 | 61,3 | 62,8 | 66,9 | 71,9 | 67,8 | 64,2 |
| рік | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 | 2008 | 2009 |
| КВВП | 68,0 | 73,5 | 75,2 | 78,5 | 81,4 | 75,0 | 74,5 | 76,4 | 73,9 | 68,4 |

Як показує досвід експлуатації АЕС з реакторами ВВЕР, більшість випадків простою енергоблоків пов'язані з виходом з ладу теплоенергетичного

обладнання, переважно парогенераторів (23,8 %) [1]. Корозійна пошкоджувальність теплообмінних трубок парогенераторів представляє велику проблему для АЕС [2].

Специфіка умов роботи парогенераторів енергоблоків із реакторами PWR полягає в тому, що деякі частини їх елементів, насамперед трубки поверхонь теплообміну, контактують з теплоносієм першого та другого контурів, тобто матеріал цих елементів зазнає одночасно дії з обох боків корозійних середовищ з різними фізико-хімічними властивостями [3].

Протягом довгого періоду другий контур АЕС розглядався як контур стандартної теплової електростанції середнього тиску на органічному паливі.

Вимоги до якості живильної води були відповідно не високими, і відчищення трубного конденсату, що ліквідує забруднення за рахунок підтягування охолоджуючої води, не передбачувалося.

Проте парогенератори двоконтурних АЕС належать в рівній мірі першому та другому контурам і перетікання в другий контур через корозійні пошкодження можуть проходити саме в цій частині АЕС [4].

Останніми роками масовим явищем стали аварії та незаплановані зупинки, обумовлені розтріскуванням та розгерметизацією теплообмінних трубок. Утворення тріщин в стінках трубки приводить до радіоактивного забруднення другого контуру.

Пошкодження теплообмінних трубок вимагає проведення негайного ремонту з їх заглушкою або заміною.

Коли кількість заглушених трубок сягає $\sim 15\%$ сильно знижується теплообмін парогенератора, що зменшує його економічність.

Заміна парогенераторів потребує трудомістких і дорогих робіт і супроводжується радіоактивним опроміненням персоналу.

Основним механізмом, за яким відбуваються пошкодження теплообмінних трубок є електрохімічна корозія, ускладнена наявністю механічних навантажень та корозійно-активних домішок, які занесені в парогенератор з конденсатно-живильного тракту [5 – 8].

На АЕС України використовують в основному реактори типу ВВЕР-1000, в яких використовують парогенератори ПГВ-1000М.

Трубки парогенераторів виготовляються з аустенітної корозійностійкої сталі 08X18H10T.

Аналіз пошкоджень теплообмінних трубок парогенераторів показав, що найімовірнішими корозійними процесами можуть бути [9]:

- корозійне розтріскування під напруженням;
- виразкова та пітингова корозія.

Дані пошкодження протікають за електрохімічним механізмом, отже електрохімічні методи дослідження (зокрема поляризаційні) будуть найефективнішими.

Методика досліджень. Досліджували корозійну поведінку нержавіючої сталі 08X18H10T, у середовищі другого контуру АЕС з гідразинно-аміачним режимом. Вимірювання проводили відносно внутрішнього хлоридсрібного електроду порівняння з 0,1 моляльним розчином хлориду калію, в діапазоні температур 25...300 °C та рівноважних тисків, за концентрації гідразину в межах 0...0,2 мг/кг. Всі поляризаційні дослідження проводили зі швидкістю розгортки 0,5 мВ/с.

Дослідження проводили наступним чином. Поверхню зразка зачищали на повітрі. Зразок встановлювали в автоклав і поляризували при -1500 мВ. Не знімаючи поляризації автоклав герметизували, нагрівали до заданої температури і термостатували при ній протягом 10 хв. Після цього поляризацію припиняли, зразок пасивували (витримували до стабілізації потенціалу). На запасивованому зразку знімали катодну частину поляризаційної залежності. Після цього виключали поляризацію, витримували зразок до стабілізації потенціалу і знімали анодну вітку. Такий метод оновлення поверхні має той недолік, що зразок може наводнюватися. Проте просто нагрівати зачищений зразок не можна, оскільки, отримується великий розкид експериментальних даних (потенціалу) [10].

Отримані результати та їх обговорення. Потенціал сталі 08X18H10T за всіх температур і концентрацій гідразину, за яких проводили дослідження, з часом облагороджується, отже дана сталь схильна до пасивації.

На усіх одержаних поляризаційних кривих наявна пасивна область, що свідчить про те, що сталь 08X18H10T знаходиться в пасивному стані та є корозійно стійкою за умов досліджень.

При зростанні температури від 25 до 300 °C струми корозії зростають більш, ніж на порядок у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій гідразину.

Причому, при концентраціях гідразину 0,06 та 0,1 мг/кг струми корозії зростають інтенсивніше, ніж за інших концентрацій (рис. 1).

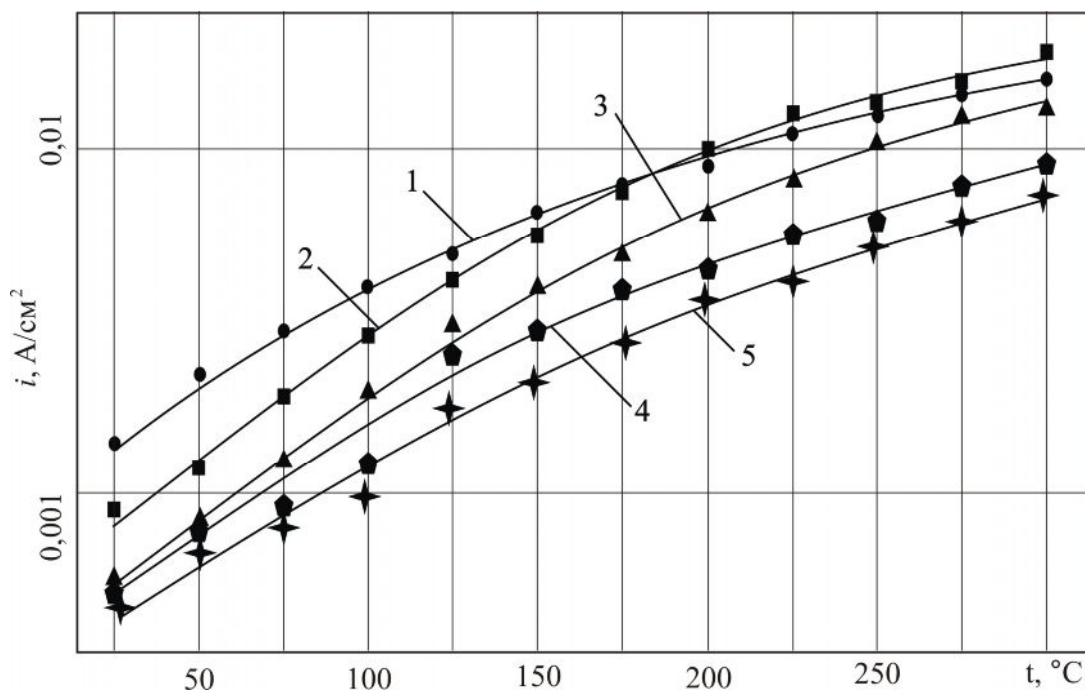


Рис. 1. Температурні залежності струмів корозії сталі 08X18H10T реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2.

Наявність петлі гістерезису на анодних вітках поляризаційних залежностей свідчить про схильність сталі 08X18H10T до пітінгоутворення. Це підтверджує і візуальний огляд зразків після експерименту. Петля гістерезису охоплює діапазон потенціалів, в яких пітінги, що розвиваються, не репасивуються. Потенціал корозії сталі за всіх температур, за яких проводили дослідження, знаходиться поза зоною петлі гістерезису. Отже пітінги, які зародилися з якоїсь причин, будуть пасивуватися і не буде відбуватися їхній подальший розвиток.

З різниці потенціалів пітінгоутворення і корозії (рис. 2.) видно, що за всіх концентрацій сталь 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання найбільше схильна до пітінгоутворення за температури 200 °C. Найменша схильність сталі до пітінгоутворення спостерігається за температури 300 °C.

З різниці потенціалів репасивації і корозії (рис. 3) видно, що за всіх концентрацій гідразину, окрім 0,2 мг/кг сталь 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання найбільше схильна до репасивації за температури 125...200 °C. За концентрації гідразину 0,2 мг/кг спостерігається різкий пік за 200 °C. Найменша схильність сталі до репасивації спостерігається за температури 300 °C.

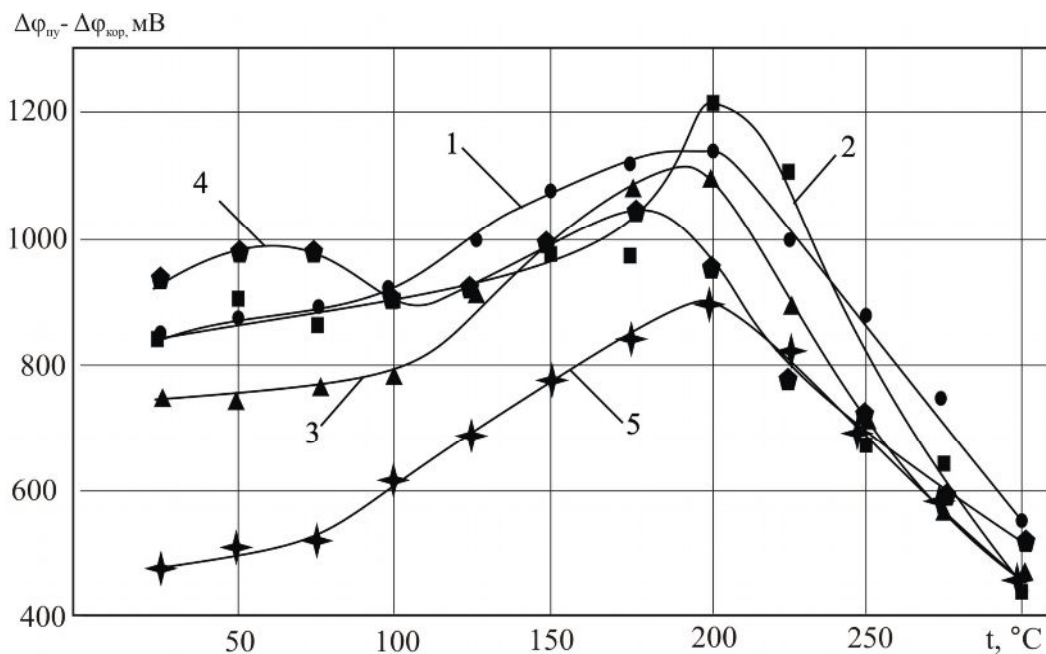


Рис. 2. Температурні залежності різниці потенціалів пітінгоутворення та корозії сталі 08X18N10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2.

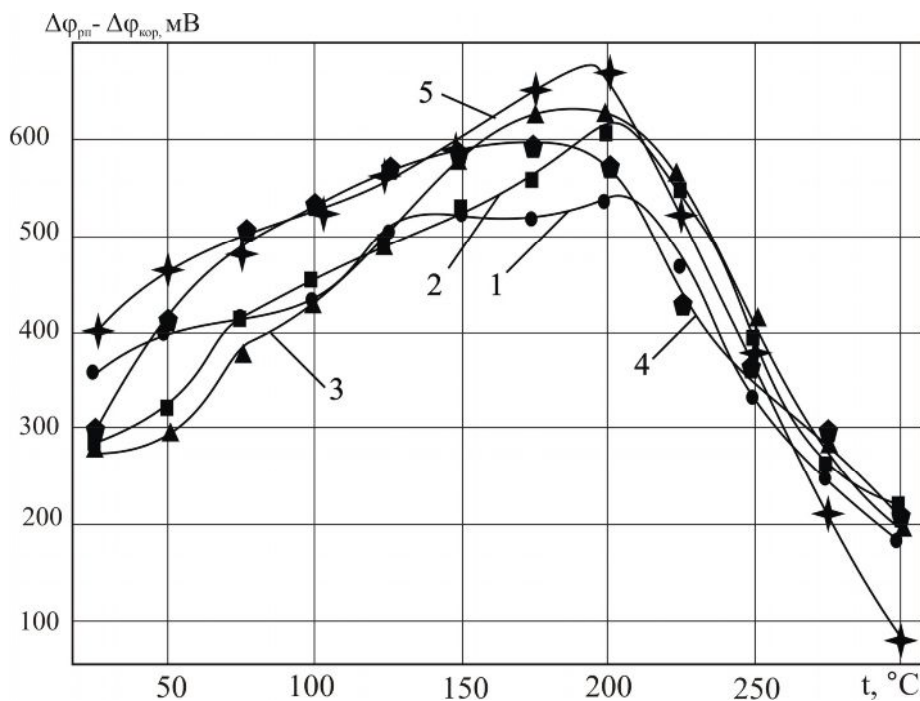


Рис. 3. Температурні залежності різниці потенціалів репасивації та корозії сталі 08X18N10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2

Висновок.

Таким чином, сталь 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій та температур схильна до пітінгоутворення, проте пітінги, які можуть зародитися будуть репасивуватися і подальший їх ріст не відбуватиметься.

Зародження пітінгів можливе при підвищенні окисдно-відновного потенціалу системи, наприклад внаслідок потрапляння в неї сильних окисників.

Причому за температури 300 °С зародження пітінгів відбуватиметься при підвищенні редокс потенціалу приблизно на однакову величину (400 ... 500 мВ). Якщо потенціал системи не повернеться до потенціалу репасивації, то їх ріст буде продовжуватися і може призвести до зародження корозійних тріщин.

Потенціали репасивації за всіх концентрацій гідразину, окрім 0,2 мг/кг знаходяться на 200 мВ позитивніше потенціалу корозії. За концентрації N_2H_4 0,2 мг/кг $\Delta\varphi_{rp}$ знаходиться лише на 82 мВ позитивніше $\Delta\varphi_{кор}$, тому ймовірність розвитку пітінгів за цих умов є найбільшою.

Список літератури: 1. Неклюдов И. М. Состояние и проблемы материалов атомных реакторов Украины / И.М. Неклюдов // Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – № 3. – С. 3 – 10. 2. Неклюдов И.М. Коррозионные повреждения теплообменных труб парогенераторов Южно-Украинской АЭС / [И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, А.С. Митрофанов и др.] // Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – № 6. – С. 71 – 76. 3. Мелехов Р.К. Конструкційні матеріали енергетичного обладнання / Р.К. Мелехов, В.І. Похмурський. – К.: Наукова думка, 2003. – 384 с. 4. Мартынова О.И. Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля / О.И. Мартынова, А.С. Копылов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с. 5. Семенов В.К. Разработка электронного паспорта прогноза состояния трубчатки АЭС с ВВЭР / В.К. Семенов, Д.С. Румянцев, Н.А. Забелин // Вестник ИГЭУ. – 2008. – Вып. 2. – С. 1 – 3. 6. Trunov N. WWER steam generators tubing performance and aging management / [N. Trunov, S. Davidenko, V. Grigoriev and oth.] // Proceedings of PLIM+PLEX conference. – Paris. – 2006. 7. Staele R.W. Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors / R.W. Staele, J.A. Gorman // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, № 11. 8. Cochet B. Is it possible to prevent secondary side tube corrosion from the design stage? Steam generators repair and replacement / B. Cochet, G. Slama // Proceedings of IAEA Specialists meeting. – Ostrava, Czech Republic. – 1996. – P. 163–167. 9. Трунов Н.Б. Опыт эксплуатации ПГ АЭС с ВВЭР / [Н.Б. Трунов, Ю.Г. Драгунов, Г.Ф. Банюк и др.] // Сборник трудов конференции ВАО-МАГАТЭ. – Кузнецовск, Украина. – июнь, 2002. 10. Антощак І. Устаткування та методичний підхід для проведення електрохімічних досліджень за високої температури під тиском / І. Антощак, І. Гнип, Е. Личковський // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 1998. – С. 515 – 518.

Надійшла до редколегії 31.05.10